

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) ~~GERÄUCHSMATERIALIEN~~  
(10) **DE 202 10 139 U 1**

(51) Int. Cl. 4:  
**B 01 J 20/00**  
B 01 J 20/30  
C 07 F 3/06  
C 07 C 63/00  
C 07 C 63/28  
F 17 C 11/00  
H 01 M 2/00  
B 01 D 53/02

(21) Aktenzeichen: 202 10 139.8  
(22) Anmeldetag: 1. 7. 2002  
(47) Eintragungstag: 12. 6. 2003  
(43) Bekanntmachung  
im Patentblatt: 17. 7. 2003

DE 202 10 139 U 1

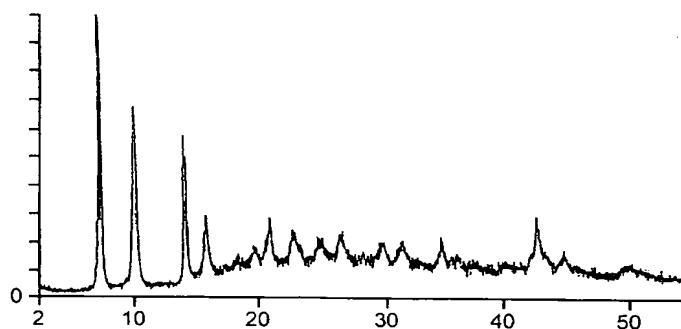
(30) Unionspriorität:  
10/061147 01. 02. 2002 US

(73) Inhaber:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, 81679 München

(54) Vorrichtung zum Speichern, zur Aufnahme und Abgabe von Gasen unter Verwendung neuartiger Gerüstmaterialien

(57) Vorrichtung zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas, enthaltend ein metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend Poren und zumindest ein Metallion sowie zumindest eine mindestens zweizählige organische Verbindung, wobei diese organische Verbindung an das besagte Metallion angebunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsbindung.



DE 202 10 139 U 1

BEST AVAILABLE COPY

**Vorrichtung zum Speichern, zur Aufnahme und Abgabe von Gasen  
unter Verwendung neuartiger Gerüstmaterialien**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Feld der Speicherung von Gasen einschließlich von Methan und Wasserstoff sowie insbesondere die Technik der Brennstoffzellen. Die Erfindung betrifft insbesondere eine Vorrichtung, die  
10 ein metallorganisches Gerüstmaterial, umfassend Poren und zumindest ein Metallion sowie mindestens eine zweizählige organische Verbindung, die vorzugsweise als Koordinationsverbindung an das besagte Metallion gebunden ist, zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern,  
15 oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas, umfasst. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Brennstoffzelle, die die oben beschriebene Vorrichtung umfasst.

Die Technologie der Brennstoffzellen ist als eine der Kerntechnologien des 21.  
20 Jahrhunderts anzusehen, beispielsweise in Bezug auf stationäre Anwendungen, wie beispielsweise Kraftwerke, sowie auf mobile Anwendungen, wie beispielsweise Personenkraftfahrzeuge, Busse, Lastwagen, sowie auf tragbare Geräte, wie beispielsweise Mobiltelefone, Laptops, sowie so genannte "Auxiliary Power Units" (APU), wie sie zum Beispiel zur Energieversorgung in Kraftwerken verwendet werden. Der Grund hierfür liegt in der erhöhten Effizienz von Brennstoffzellen im Vergleich zu normalen Verbrennungsmotoren. Weiterhin erzeugen  
25 Brennstoffzellen signifikant weniger Schadstoffausstoß. Ein Überblick über die momentane Entwicklung auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnologie kann in Hynek et al. "Int. J. Hydrogen Energy", 22, no. 6, S. 601 - 610 (1997), J.A. Kerres

"Journal of Membrane Science", 185, 2001, S. 3 - 27 sowie in einem weiteren Übersichtsartikel von G. March in "Materials Today", 4, No. 2 (2001), S. 20 - 24 gefunden werden.

- 5 Die Verwendung von metallorganischen Komplexen zum Speichern von gasförmigen C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Kohlehydraten ist in der EP-A 0 727 608 offenbart. Die dort offenbarten Komplexe sind jedoch schwer zu synthetisieren. Weiterhin ist die Speicherkapazität der beschriebenen Materialien gering, wenn nicht zu gering, für industrielle Anwendungen.

10

Ein weiterer Versuch, um Materialien, die zum Speichern von Gasen geeignet sind, bereitzustellen, ist die Verwendung von mit Alkalimetallen dotierten oder undotierten Kohlenstoff-Nanotubes. Ein Überblick über den momentanen Status der Forschung auf diesem Gebiet findet sich beispielsweise in Yang, "Carbon" 38

- 15 (2000), S. 623 - 641 und Cheng et al. "Science" 286, S. 1127 - 1129.

Angesichts des oben angeführten Stands der Technik besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine Vorrichtung bereitzustellen, die besonders zum Speichern und/oder zur Aufnahme und/oder zur Abgabe von Gasen geeignet ist.

20

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, und die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum

25 Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas, enthaltend ein metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend Poren und zumindest ein Metallion sowie zumindest eine mindestens zweizählige organische Verbindung, wobei diese organische Verbindung an das besagte Metallion angebunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsbindung.

30

Vorzugsweise handelt es sich hierbei um eine Brennstoffzelle, die ein metallorganisches Gerüstmaterial umfasst, wie es hier definiert ist.

5 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung stationäre, mobile oder mobil tragbare Einrichtungen, die die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. Brennstoffzelle umfassen, wie z.B. Kraftwerke, Personenkraftfahrzeuge, Lastwagen, Busse, Mobiltelefone und Laptops.

10 Das metallorganische Gerüstmaterial, welches Poren enthält, besteht zumindest aus mindestens einem Metallion sowie einer mindestens zweizähnigen organischen Verbindung, wobei die besagte zweizähnige organische Verbindung an das besagte Metallion angebunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsverbindung. Solche Materialien sind per se bekannt und beschrieben, beispielsweise in US 5,648,508, EP-A-0 709 253, J. Sol. State Chem., 152 (2000) S. 3-20, Nature

---

15 402 (1999), S. 276 ff., Topics in Catalysis 9 (1999), S. 105-111, Science 291 (2001), S. 1021-23. Ein kostengünstiges Verfahren für die Herstellung dieser Materialien ist in der DE 10111230.0 beschrieben. Der diesbezügliche Inhalt der oben beschriebenen Druckschriften ist hierbei vollständig in die vorliegende Anmeldung einzubeziehen.

20 Die metallorganischen Gerüstmaterialien, wie sie in der vorliegenden Erfindung benutzt werden, enthalten Poren, insbesondere Mikro- und/oder Mesoporen, wobei Mikroporen definiert sind als Poren, die einen Durchmesser von 2 nm oder weniger aufweisen. Mesoporen sind definiert als Poren, die einen Durchmesser

25 von mehr als 2 nm und bis zu 50 nm aufweisen, wie es definiert ist in Pure Applied Chem. 45, S. 71 ff., insbesondere S. 79 (1976). Das Vorliegen von Mikro- und/oder der Mesoporen kann durch Sorptionsmessungen überprüft werden, mit Hilfe derer die Aufnahmekapazität der metallorganischen Gerüstmaterialien bezüglich Stickstoff bei 77 K gemessen werden kann, und zwar gemäß der DIN

30 66131 sowie der DIN 66134. Ein I-förmiger Verlauf der Isothermen weist auf die Anwesenheit von Mikroporen hin. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt

die spezifische Oberfläche, wie sie gemäß Langmuir-Modell berechnet worden ist, vorzugsweise mehr als 5 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt mehr als 20 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt mehr als 50 m<sup>2</sup>/g, weiter besonders bevorzugt mehr als 500 m<sup>2</sup>/g, wobei die spezifische Oberfläche auch größer als 2000 m<sup>2</sup>/g sein kann.

5

Betreffend die metallische Komponente des metallorganischen Gerüstmaterials, wie es im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, sind insbesondere die Metallionen der Elemente der Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa bis VIIIa sowie Ib bis VIb des periodischen Systems der Elemente zu nennen. Dabei sind insbesondere zu nennen Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb und Bi, wobei Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh und Co besonders bevorzugt sind. Als entsprechende Metallionen dieser Elemente sind insbesondere zu nennen: Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Nb<sup>3+</sup>,

15 Ta<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, W<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Re<sup>3+</sup>, Re<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Rh<sup>2+</sup>, Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>2+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>+</sup> und Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>+</sup>.

20 Bezüglich der bevorzugten Metallionen sowie bezüglich weiterer Details betreffend diese Metallionen wird insbesondere auf die EP-A 0 790 253 verwiesen, insbesondere auf S. 10, Zeilen 8-30 des Abschnittes "The Metal Ions". Dieser Abschnitt ist in die vorliegende Anmeldung vollumfänglich einzubeziehen.

25 Bezüglich der mindestens zweizähligen organischen Verbindung, die dazu in der Lage sein muss, mit dem Metallion zu koordinieren, sind im Prinzip alle Verbindungen denkbar, die für diesen Zweck eingesetzt werden können und die die oben genannten Bedingungen erfüllen, insbesondere, die mindestens zweizählig sind. Die organische Verbindung muss zumindest zwei Zentren besitzen, die dazu in  
30 der Lage sind, mit den Metallionen eine koordinative Bindung einzugehen, insbesondere mit den Metallen der oben angegebenen Gruppen. Bezüglich der minde-

stens zweizähnigen organischen Verbindungen sollen die folgenden Verbindungen besonders erwähnt werden, wobei diese Verbindungen aufweisen:

- i) eine Alkylgruppen-Unterstruktur mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- 5 ii) eine Arylgruppen-Unterstruktur mit 1 bis 5 Phenylringen,
- iii) eine Alkyl- oder Arylamin-Unterstruktur, bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Arylgruppen mit 1 bis 5 Phenylringen,

wobei die besagten Unterstrukturen zumindest eine mindestens zweizählige funktionelle Gruppe "X" an sie gebunden haben, die kovalent an die Unterstruktur der besagte Verbindung angebunden ist, und wobei die Gruppe X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus

---

15  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CS}_2\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{SH})_4$ ,  $\text{Ge}(\text{SH})_4$ ,  
 $\text{Sn}(\text{SH})_3$ ,  $\text{PO}_3\text{H}$ ,  $\text{AsO}_3\text{H}$ ,  $\text{AsO}_4\text{H}$ ,  $\text{P}(\text{SH})_3$ ,  $\text{As}(\text{SH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{RSH})_2$ ,  $\text{C}(\text{RSH})_3$ ,  
 $\text{CH}(\text{RNH}_2)_2$ ,  $\text{C}(\text{RNH}_2)_3$ ,  $\text{CH}(\text{ROH})_2$ ,  $\text{C}(\text{ROH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{RCN})_2$ ,  $\text{C}(\text{RCN})_3$ , wobei R  
eine Alkylgruppe ist, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, oder eine Arylgruppe  
mit 1 bis 2 Phenylringen, und  $\text{CH}(\text{SH})_2$ ,  $\text{C}(\text{SH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{CH}(\text{OH})_2$ ,  
 $\text{C}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CH}(\text{CN})_2$  und  $\text{C}(\text{CN})_3$ .

20 Insbesondere sind zu nennen substituierte oder nicht-substituierte, mono- oder polynukleare aromatische Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren sowie substituierte oder unsubstituierte aromatische, zumindest ein Heteroatom enthaltende Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, die einen oder mehrere Kerne umfassen.

25 Ein besonders bevorzugter Ligand ist die Terephthalsäure, und besonders bevorzugte Metallionen sind das  $\text{Co}^{2+}$ - sowie das  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion.

30 Abgesehen von der zumindest zweizähnigen organischen Verbindung kann das metallorganische Gerüstmaterial, wie es im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet wird, auch einen oder mehrere einzählige Liganden enthal-

ten, wobei diese einzähnigen Liganden insbesondere von den folgenden Substanzen abgeleitet werden:

- 5 a. Alkylamine und ihre entsprechenden Alkylammoniumsalze, enthaltend geradkettige oder verzweigte oder zyklische aliphatische Gruppen, die jeweils 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen (sowie ihre entsprechenden Ammoniumsalze);
- b. Arylamine und deren entsprechende Arylammoniumsalze, aufweisend 1 bis 5 Phenylringe;
- 10 c. Alkylphosphoniumsalze, enthaltend unverzweigte, verzweigte oder zyklische aliphatische Gruppen, die jeweils 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen;
- d. Arylphosphoniumsalze mit 1 bis 5 Phenylringen;
- e. ~~alkylische organische Säuren und deren entsprechende alkyli-~~  
15 sche Anionen (sowie Salze), enthaltend unverzweigte, verzweigte oder zyklische aliphatische Gruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- f. arylische organische Säuren und deren entsprechende arylorganische Anionen sowie Salze mit 1 bis 5 Phenylringen;
- g. aliphatische Alkohole mit unverzweigten, verzweigten oder zyklischen  
20 aliphatischen Gruppen sowie aufweisend 1 bis 20 Kohlenstoffatome;
- h. Arylalkohole mit 1 bis 5 Phenylringen;
- i. anorganische Anionen ausgewählt aus der Gruppe umfassend:  
Sulfate, Nitrate, Nitrite, Sulfite, Bisulfite, Phosphate, Hydrogenphosphate,  
Dihydrogenphosphate, Diphosphate, Triphosphate, Phosphate, Phosphite,  
25 Chloride, Chlorate, Bromide, Bromate, Jodide, Jodate, Karbonate, Bikarbonate sowie die entsprechenden Säuren und Salze der vorstehend genannten Anionen,
- j. Ammoniak, Kohlenstoffdioxid, Methan, Sauerstoff, Ethylen, Hexan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Naphthalen, Thiophen, Pyridin,  
30 Aceton, 1-2-Dichlorethan, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Ethanolamin, Triethylamin sowie trifluoromethylsulfonische Säure.

Weitere Details betreffend die zumindest zweizählige organische Verbindung sowie die einzähligen Substanzen, von welchen die Liganden der metallorganischen Gerüstmaterialien, wie sie in der vorliegenden Verbindung verwendet werden, abgeleitet sind, können der EP-A 0 790 253 entnommen werden, deren dies-  
5 bezüglicher Inhalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung einzubeziehen ist.

Nachstehend findet sich eine Liste von Beispielen bereits synthetisierter und charakterisierter metallorganischer Gerüstmaterialien. Diese schließt neue isoreticulare metalorganische Gerüstmaterialien (IR-MOFs), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, ein. Derartige Materialien besitzen untereinander die gleiche Gerüsttopologie jedoch unterschiedliche Porengrößen und Kristalldichten. Derartige IR-MOFs werden u.a. in M. Eddouadi et al., *Science* **295** (2002) 469, beschrieben,  
10  
15 die voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt wird.

Die verwendeten Lösungsmittel sind von besonderer Bedeutung für die Herstellung dieser Materialien und sind deshalb in nachstehender Tabelle ebenfalls auf-  
20 geführt. Die Werte der Zellen-Parameter (Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  sowie die Zwischenräume a, b und c (in Angstrom)) wurden durch Röntgendiffraktometrie bestimmt und entsprechen der ebenfalls angegebenen Raumgruppe.



MOF-n	Bestandteile Molverhältnisse M+L	Lösungs- mittel s	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Raum- gruppe
MOF-0	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$	Ethanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/ Mcm
MOF-2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.246 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ 0.241 mmol)	DMF Toluol	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	P2(1)/n
MOF-3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.89 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (1.93mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1
MOF-4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.00 mmol) $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0.5 mmol)	Ethanol	90	90	90	14.728	14.728	14.728	P2(1)3
MOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.22 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (2.17 mmol)	DMF Chlorbenz ol	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m
MOF-38	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.27 mmol) $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0.15 mmol)	DMF Chlorbenz ol	90	90	90	20.657	20.657	17.84	14cm
MOF-31 $\text{Zn}(\text{ADC})_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mmol $\text{H}_2(\text{ADC})$ 0.8 mmol	Ethanol	90	90	90	10.821	10.821	10.821	Pn(-3)m
MOF-12 $\text{Zn}_2(\text{ATC})$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 mmol $\text{H}_4(\text{ATC})$ 0.15 mmol	Ethanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 $\text{ZnNDC}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.37 mmol $\text{H}_2\text{NDC}$ 0.36 mmol	DMF Chlorbenz ol	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mmol $\text{H}_2\text{NDC}$ 0.2 mmol	DEF Chlor- benzol	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 $\text{Tb}_2(\text{ADC})$	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.10 mmol $\text{H}_2\text{ADC}$ 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 $\text{Tb}_2(\text{ADC})$	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 mmol $\text{H}_2\text{ADB}$ 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.30 mmol $\text{H}_2(\text{BDC})$ 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c
MOF-7	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.15 mmol	$\text{H}_2\text{O}$	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1

	H <sub>2</sub> (BDC) 0.15 mmol								
MOF-69A	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.083 mmol 4,4'-BPDC 0.041 mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.47 mmol H <sub>2</sub> ATC 0.22 mmol	H <sub>2</sub> O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c
MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC) dehydr.			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/ mmc
MOF-14 Cu <sub>3</sub> (BTB)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.28 mmol H <sub>3</sub> BTB 0.052 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.24 mmol H <sub>4</sub> ATC 0.10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 Zn <sub>2</sub> (ATB)	ZnCl <sub>2</sub> 0.15 mmol H <sub>4</sub> ATB 0.02 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.24 mmol H <sub>4</sub> ATC 0.10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
MOF-36 Zn <sub>2</sub> (MTB)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>4</sub> MTB 0.04 mmol	H <sub>2</sub> O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn <sub>3</sub> O(HBTB)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.27 mmol H <sub>3</sub> BTB 0.07 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
NO306A	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn

NO29 MOF-0 ähnlich	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	DMSO Toluol	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0212 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR92 A2	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.018 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.018 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95 C5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF Chlorbenzol	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) MOF-0 ähnlich	Co(SO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O 0.055 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.037 mmol	DMF	wie MOF-0						
Tb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) 0.56 mmol	DMF Chlorbenzol	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1
Zn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	ZnCl <sub>2</sub> 0.370 mmol Oxalsäure 0.37 mmol	DMF Chlorbenzol	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.043 mmol Ameisensäure 1.60 mmol	DMF	90	91.32	90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.185 mmol Ameisensäure 0.185 mmol	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.043 mmol Malonsäure 0.192 mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn <sub>6</sub> (NDC) <sub>5</sub> MOF-48	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.097 mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF Chlorbenzol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m

MOF-47	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.185 mmol H <sub>2</sub> (BDC[CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ) 0.185 mmol	DMF Chlorbenzol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
MO25	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)/c
Cu-Thio	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol Thiophenedicarbonsäure 0.085 mmol	DEF	90	113.6	90	15.4747	14.514	14.032	P2(1)/c
CIBDC1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.033 mmol	DMF EtOH-Basenzugabe	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (1.65 mmol) H <sub>3</sub> (BZC) (0.95 mmol)	H <sub>2</sub> O	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
MOF-n	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> (BTC)	Ethanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mcm
PbBDC	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.181 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (0.181 mmol)	DMF Ethanol	90	102.7	90	8.3639	17.991	9.9617	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0.171 mmol) H <sub>3</sub> BTB (0.114 mmol)	DMF p-Xylol Ethanol	90	90	120	37.1165	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.927 mmol	DMF Wasserfr.	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol H <sub>3</sub> (BDC) 0.464 mmol	DMF Wasserfr.	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m
AS32	FeCl <sub>3</sub> 1.23 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 1.23 mmol	DMF wasserfr. Ethanol	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c

AS54-3	FeBr <sub>2</sub> 0.927 BPDC 0.927 mmol	DMF wasserfr n- Propano l	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	Pyridin wasserfr	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol m-BDC 1.204 mmol	DMF wasserfr Pyridin	90	90	90	18.3407	10.036	18.039	Pca2 <sub>1</sub>
Zn(ADC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> (ADC) 0.36 mmol	DMF Chlorbe nzol	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.30 mmol H <sub>4</sub> (ATC) 0.15 mmol	Ethanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.36 mmol	DMF Chlorbe nzol	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.20 mmol	DEF Chlorbe nzol	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.23 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.05 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.21 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.06 mmol	DMF H <sub>2</sub> O/ Ethanol	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c
Zn <sub>3</sub> (PDC)2.5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.17 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ ClBz H <sub>2</sub> O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd <sub>2</sub> (TPDC)2	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.06 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.06 mmol	Methano l/ CHP H <sub>2</sub> O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.21 mmol H <sub>2</sub> (PDC) 0.034 mmol	DMF H <sub>2</sub> O/ Ethanol	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.628	P-1

18.02.2003

ZnDBP	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.05 mmol Dibenzylphosphat 0.10 mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn <sub>3</sub> (BPDC)	ZnBr <sub>2</sub> 0.021 mmol 4,4'-BPDC 0.005 mmol	DMF	90	102.76	90	11.49	14.79	19.18	P21/n
CdBDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.100 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.401 mmol	DMF Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (aq)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.009 mmol H <sub>2</sub> (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH <sub>2</sub>	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c
Zn <sub>4</sub> OBNDc	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.041 mmol BNDc	DEF MeNH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.14 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Chlorbenzol	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.069 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Chlorbenzol	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n
Formiat	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.138 mmol Ameisensäure 0.43 mmol	H <sub>2</sub> O Ethanol	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c
NO330	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	Formamid	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna
NO332	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.0313	18.808	18.355	Pbcn

18.02.2003

NO333	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.2754	23.861	12.441	Cmcm
NO335	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.5964	10.187	14.945	P21/n
NO336	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.7945	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol Benzoesäure 0.92 mmol Bipyridin 0.46 mmol	Ethanol	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn
NO29 MOF-0 ähnlich	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-I
Mn(hfac) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol Bipyridin 0.46 mmol	Ether	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0288 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0072 mmol	DMF CH <sub>3</sub> CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	DMSO Toluol	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.024 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.048 mmol	DMSO Methanol	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.024 mmol	DMSO n-Propanol	90	90.096	90	14.5873	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0016 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.0064 mmol	DMSO Benzol	90	95.316	90	10.0627	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0212 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc

BPR73E4	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.006 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.003 mmol	DMSO Toluol	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.0009 mmol H <sub>2</sub> BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.4191	6.2599	7.0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.018 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.027 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.4746	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.0068 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.0025 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.3449	10.031	17.983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.010 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.010 mmol	DMF	80.98	89.69	83.412	9.8752	10.263	15.362	P-1
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
Cu <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF Chlor- benzol	90	98.834	90	10.9675	24.43	22.553	P2(1)/n
Fe Formic	FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.370 mmol Ameisensäure 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg Formic	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.370 mmol Ameisensäure 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n
MgC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c
Zn C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BDC MOF-38	ZnCl <sub>2</sub> 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl <sub>2</sub> 0.44 mmol	DMF CH <sub>3</sub> CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c



18.02.2003

	m-BDC 0.261 mmol								
MOF-26	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.8797	16.017	26.176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF Ethanol	90	107.49	90	29.3241	21.297	18.069	C2/c
MOF-109	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.8801	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF Ethanol	90	102.16	90	10.6767	18.781	21.052	C2/c
MOF-110	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol Thiophendicarbonsä ure 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.0652	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol Thiophendicarbonsä ure.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.206	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol Thiophendicarboxyl 0.085 mmol	DBF/ Methanol	90	113.63	90	15.4747	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.01	9.3845	10.794	10.831	P-1
Clbdc1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.9238	18.727	15.529	P2(1)/m
Tb(BTC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.6986	11.368	19.721	
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> Honk	ZnCl <sub>2</sub> 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.033 mmol	DMF Ethanol	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn <sub>4</sub> O(NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	DMF Ethanol	90	90	90	41.5594	18.818	17.574	aba2
CdTDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.014 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma

	Thiophen 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol								
IRMOF-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>2</sub> N-BDC 0.60 mmol	DEF Ethanol	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.11 mmol [C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.13 mmol [C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.07 mmol 1,4NDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	12.914	12.914	12.914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.55 mmol 2,6NDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.05 mmol BPDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnnm
IRMOF-10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.02 mmol BPDC 0.012 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-11	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

IRMOF-13	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

ADC Acetylendicarbonsäure  
 NDC Naphthalindicarbonsäure  
 5 BDC Benzoldicarbonsäure  
 ATC Adamantantetracarbonsäure  
 BTC Benzoltricarbonsäure

BTB Benzoltribenzoat  
 MTB Methantetrabenzoat  
 10 ATB Adamantantetrabenzoat  
 ADB Adamantandibenzoat

Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Gerüstmaterialien der  
 15 Art, wie sie hier beschrieben sind, die Zn<sup>2+</sup> als Metallion enthalten sowie Liganden, die  
 von der Terephthalsäure als zweizählige Verbindung abgeleitet sind. Solche  
 Gerüstmaterialien sind auch bekannt als MOF-5 in der Literatur.

Weitere Metallionen sowie mindestens zweizählige organische Verbindungen sowie  
 20 einzählige Substanzen, die jeweils für die Herstellung der besagten metallorganischen  
 Gerüstmaterialien nützlich sein können und in der vorliegenden Erfindung benutzt werden  
 können, sowie Verfahren zur Herstellung derselben sind insbesondere offenbart in der EP-  
 A 0 790 253, der US 5,648,508 sowie der DE 10111230.0.

Bezüglich der Lösungsmittel, die besonders für die Herstellung von MOF-5 nützlich sind, sind zusätzlich zu den Lösungsmitteln, die in den oben genannten Druckschriften offenbart sind, die folgenden Lösungsmittel zu nennen: Diethylformamid, Diethylformamid sowie N-Methylpyrrolidon. Diese können allein, in Verbindung miteinander oder in Verbindung mit anderen Lösungsmitteln verwendet werden. Während der Herstellung der organischen Gerüstmaterialien, insbesondere während der Herstellung von MOF-5, werden die Lösungsmittel sowie die Mutterlaugen nach der Kristallisation in das Verfahren zurückgeführt, um Kosten und Material zu sparen.

Das Abtrennen der organischen Gerüstmaterialien, insbesondere von MOF-5, von der Mutterlauge nach der Kristallisation kann mit allen Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind, erreicht werden. Solche Verfahren sind beispielsweise Fest-Flüssig-Trennungen wie Zentrifugieren, Extraktion, Filtration, Membranfiltration, Cross-Flow-Filtration, Flockung unter Verwendung von Flockungsmitteln (nicht-ionischen, kationischen sowie anionischen Zusatzstoffen) oder die Zugabe von Substanzen, die den pH-Wert verschieben, wie beispielsweise Salze, Säuren oder Basen; weiterhin durch Flotation, Sprühtrocknung oder Sprühgranulation, sowie auch durch Verdampfen der Mutterlauge bei erhöhten Temperaturen und/oder im Vakuum sowie durch Aufkonzentrieren des Festkörpers.

Die abgetrennten Gerüstmaterialien, insbesondere MOF-5, können kompaktiert geschmolzen, extrudiert, koextrudiert, verpresst, versponnen, aufgeschäumt werden. Weiterhin können sie entsprechend den Verfahren, die von der Verarbeitung von Kunststoffen bekannt sind, granuliert werden. Ganz allgemein werden die Materialien in der Form von Pellets oder als dünne Schichten oder als dünne Platten im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendet. Jedoch erlauben die oben genannten Verfahren die Herstellung verschiedener weitergehender Geometrien und körperlicher Ausführungsformen, die notwendig sind für die weit verbreiteten Anwendungen der besagten Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung,

insbesondere wenn sie in tragbaren oder mobilen Anwendungen eingesetzt werden sollen.

5 Bezüglich der Gase, die aufgenommen und/oder gespeichert und/oder abgegeben werden sollen, sind insbesondere zu nennen: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Wasserstoff, Stickstoff, Edelgase, CO, CO<sub>2</sub>, natürlich vorkommende Gase, Synthesegase, Verbindungen, die diese Gase erzeugen und/oder liefern, sowie Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen. Besonders bevorzugt sind Wasserstoff, Mischungen, die Wasserstoff enthalten, Substanzen, die Wasserstoff erzeugen und liefern, sowie eine Gasmischung, die zumindest einen Wasserstoff liefernde und/oder Wasserstoff erzeugende Substanz enthalten.

15 In einer weiteren Ausführungsform wird das metallorganische Gerüstmaterial in Kontakt gebracht mit zumindest einer Substanz, die die Kapazität erhöht, wobei diese Substanz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus: Lösungsmittel, Komplexe, Metalle, Metallhydride, Legierungen, sowie Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen. Dies betrifft beispielsweise Ausführungsformen der oben genannten Substanzen, abgeleitet von Palladium, Platin, Nickel und Ruthenium als Metall.

20 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung wie eingangs definiert.

Die besagte Vorrichtung kann die folgenden weiteren Komponenten enthalten:

- 25
- einen Behälter, der das metallorganische Gerüstmaterial aufnimmt;
  - eine Öffnung zur Zu- oder Abfuhr, die es zumindest einem Gas erlaubt, in die Vorrichtung oder aus der Vorrichtung zu gelangen;
  - ein gasdichter Aufnahmemechanismus, der dazu in der Lage ist,
- 30 das Gas unter Druck innerhalb des Containers zu halten.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Brennstoffzelle, die das Speichermedium umfassend das mindestens eine metallorganische Gerüstmaterial, wie in der vorliegenden Erfindung beschrieben, aufnimmt.

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt auch die Verwendung des Mediums, umfassend zumindest ein metallorganisches Gerüstmaterial, wie es in der vorliegenden Erfindung beschrieben ist, zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe
- 10 von mindestens einem Gas in den folgenden Anwendungen bzw. Einrichtungen: stationäre, mobile, mobile tragbare Anwendungen/Einrichtungen, vorzugsweise Kraftwerken, Personenkraftfahrzeugen, Lastwagen, Bussen, Mobiltelefonen, Laptops, sowie die Verwendung der Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung zur Energielieferung in Kraftwerken, Personenkraftfahrzeugen, Lastwagen,
- 15 Bussen, Mobiltelefonen sowie Laptops.

- Die vorliegende Erfindung beschreibt weiterhin ein Verfahren zur Verwendung der Brennstoffzelle, umfassend mindestens ein metallorganisches Gerüstmaterial, zur Lieferung von Energie an Kraftwerke, Personenkraftfahrzeuge, Lastwagen,
- 20 Busse, Mobiltelefone sowie Laptops.

- Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Rahmen der folgenden Beispiele beschrieben. Dabei sind die Beispiele nicht so zu verstehen, dass sie den Umfang der vorliegenden Erfindung in irgendeiner Art und Weise begrenzen oder ein-
- 25 schränken.

## BEISPIELE

- Fig. 1 zeigt ein Pulverröntgendiffraktogramm des MOF-5-organischen Gerüstmaterials, wie es gemäß Beispiel 1 hergestellt worden ist. Dabei be-
- 30 zeichnet die horizontale x-Achse den Streuwinkel  $2\Theta$  in Grad und die

DE 202 10 139 U

vertikale y-Achse repräsentiert eine Streuintensität in willkürlichen Einheiten.

Fig. 2 zeigt die Sorptionsisotherme bezüglich Argon von einem MOF-5-Material bei 87 K. Dabei gibt die horizontale x-Achse den relativen Druck  $P/P_0$  an und die vertikale y-Achse das adsorbierte Volumen in  $\text{cm}^3/\text{g}$  bei Standardbedingungen.

Fig. 3 zeigt die Wasserstoffsorptionsisotherme bezüglich Wasserstoff von MOF-5 bei 30 °C. Dabei gibt die horizontale x-Achse den Wasserstoff-Partialdruck in mbar an, während die vertikale y-Achse die adsorbierte Menge in  $\text{mg/g}$  Adsorbens angibt. Die oberen durch eine Linie verbundenen Punkte bezeichnen dabei das erfindungsgemäße Gerüstmaterial, wohingegen der untere Linienzug das Vergleichsmaterial aus Bsp. 3 repräsentiert.

#### Beispiel 1 (Herstellung von MOF-5)

Ausgangsmaterial	molare Menge	Berechnet	experimentell
Terephthalsäure	12,3 mmol	2,04 g	2,04 g
Zinknitrat-Tetrahydrat	36,98 mmol	9,67 g	9,68 g
Diethylformamid (Merck)	2568,8 mmol	282,2 g	282,2 g

Die oben genannten Mengen an Ausgangsmaterialien wurden in einem Becherglas gelöst, und zwar in der Reihenfolge: Diethylformamid, Terephthalsäure und Zinknitrat. Die daraus resultierende Lösung wurde in zwei Autoklaven (250 mm) gefüllt, wobei jeweils die Innenwände mit Teflon bedeckt waren.

Die Kristallisation wurde bei 150 °C durchgeführt und dauerte 20 Stunden. Danach wurde das orangefarbene Lösungsmittel von den gelben Kristallen dekantiert und die besagten Kristalle wurden noch einmal mit 20 mm an Dimethylformamid bedeckt, welches wiederum dekantiert wurde. Dieses Verfahren wurde drei-  
5 mal wiederholt. Danach wurden 20 mm Chloroform auf den Festkörper aufgebracht, der danach gewaschen und mit dem besagten Lösungsmittel zwei weitere Male dekantiert wurde.

Die Kristalle (14,4 g), die noch feucht waren, wurden in eine Vakuumapparatur  
10 eingeschleust und zunächst bei Raumtemperatur im Vakuum ( $10^{-4}$  mbar) getrocknet und daran anschließend bei 120 °C getrocknet. Daran anschließend wurde das so entstandene Produkt durch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, sowie durch eine Bestimmung der Absorptionsisothermen zur Bestimmung der Mikroporen. Das Produkt zeigt das Röntgenpulver-diffraktogramm wie in Abbildung 1  
15 dargestellt, welches genau das Diffraktogramm ist, welches man von MOF-5 erwartet.

Die Sorptionsisotherme, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, wurde unter Verwendung von Argon bestimmt (bei 87 K; Micromeritics ASAP 2010) und zeigt eine Iso-  
20 therme vom Typ I, welche typisch ist für mikroporöse Materialien. Es wird eine spezifische Oberfläche von 3020 mm<sup>2</sup>/g bestimmt, berechnet entsprechend der Langmuir-Isotherme. Weiterhin ergibt sich ein Volumen der Mikroporen von 0,07 mm<sup>3</sup>/g (bei einem Relativdruck von  $p/p^0 = 0,4$ ).

25

### Beispiel 2

Die Fähigkeit des Materials aus Beispiel 1, Wasserstoff aufzunehmen, wurde  
30 durch Verwendung einer magnetischen Suspensionswaage der Firma Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH, Bochum, bestimmt, und zwar in folgender Weise:

DE 202 10 139 U



Die Probe wurde gewogen und in die Apparatur eingebracht. Nach dem Schließen der Apparatur und dem Evakuieren der Probe auf einen Druck von  $10^{-5}$  mbar durch Verwendung einer Membranvorpumpe sowie einer Turbomolekularpumpe, wurde die Probe unter Vakuum für 16 Stunden auf 100 °C erhitzt.

5

Nachdem die Probe thermisch bei einer Temperatur von 30 °C stabilisiert worden ist, wurde Wasserstoff (Reinheit 99,999 %; Firma Messer) bei verschiedenen Drucken, wie in Fig. 3 dargestellt, hinzugefügt. Die daraus resultierende Sorptionsisotherme ist in Fig. 3 gezeigt. Diese Figur zeigt, dass bei einem Wasserstoffdruck von ungefähr 150 mbar die Probe dazu in der Lage ist, ungefähr 1 Gew.-% Wasserstoff, relativ zum Gesamtgewicht der aktivierten Probe, zu speichern. Durch weiteres Erhöhen des Druckes kann die Speicherkapazität sogar noch weiter erhöht werden.

10

---

15 Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Unter Verwendung desselben experimentellen Aufbaus und desselben Verfahrens wie in Beispiel 2 dargestellt, wurde die Speicherkapazität bezüglich Wasserstoff von aktiviertem Kohlenstoff (Firma CECA, AC40; spezifische Oberfläche gemäß Langmuir-Isotherme  $2037 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gemessen. Figur 3 zeigt eine signifikant geringere Kapazität des aktivierten Kohlenstoffs im Vergleich zum MOF-5-Material.

20

BASF Aktiengesellschaft

1. Juli 2002  
B01/0981GBM IB/RI/HTo/cl

### Schutzansprüche

- 5 1. Vorrichtung zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas, enthaltend ein metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend Poren und zumindest ein Metallion sowie zu-
- 10 mindest eine mindestens zweizählige organische Verbindung, wobei diese organische Verbindung an das besagte Metallion angebunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsbindung.
- 
- 15 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas aus mindestens einem Gas ausgewählt aus der folgenden Gruppe besteht: Wasserstoff, Stickstoff, Edelgase, CO, CO<sub>2</sub> sowie Verbindungen, die diese Gase erzeugen und/oder liefern.
- 20 3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gas Wasserstoff ist, eine Gasmischung, die Wasserstoff enthält, eine Substanz, die Wasserstoff erzeugt oder liefert, eine Gasmischung, umfassend zumindest eine Wasserstoff-liefernde und/oder Wasserstoff-erzeugende Substanz.
- 25 4. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallion ausgewählt wird aus der Gruppe der Ionen der Elemente aus den Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa bis VIIIa sowie Ib bis VIb des Periodensystems der Elemente.

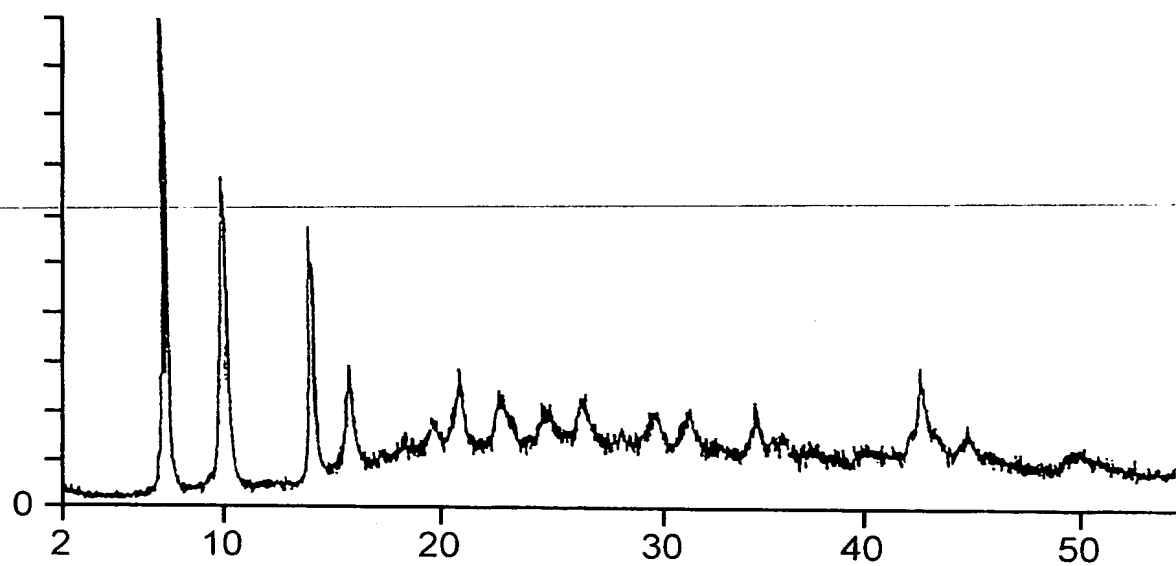
DE 202 10 139 U

5. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das metallorganische Gerüstmaterial in Kontakt gebracht wird mit zumindest einem Medium, welches die Speicherkapazität erhöht, und welches ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus: Lösungsmittel, Komplexe, Metalle, Metallhydride, Metalllegierungen sowie Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen.  
5
6. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zweizählige organische Verbindung ausgewählt wird aus substituierten oder nicht substituierten aromatischen Polycarbonsäuren, die einen oder mehrere Kerne umfassen; sowie substituierten oder unsubstituierten aromatischen Polycarbonsäuren, die mindestens ein Heteroatom enthalten und einen oder mehrere Kerne enthalten können.  
10
7. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das metallorganische Gerüstmaterial Poren umfasst und eine spezifische Oberfläche von  $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist, wobei die spezifische Oberfläche via BET-Absorption gemäß DIN 66131 bestimmt wird.  
15
8. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, weiter enthaltend: einen Behälter, welcher das metallorganische Gerüstmaterial aufnimmt; eine Öffnung, bzw. einen Auslass, der es ermöglicht, dass das mindestens eine Gas in die oder aus der Vorrichtung gelangt; einen gasdichten Aufnahme-Mechanismus, der dazu in der Lage ist, das Gas unter Druck innerhalb des Behältnisses zu halten.  
20  
25
9. Brennstoffzelle, enthaltend eine Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche.
10. Stationäre, mobile und mobil tragbare Einrichtung enthaltend eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.  
30

11. Stationäre, mobile und mobil tragbare Einrichtung enthaltend eine Brennstoffzelle nach Anspruch 9.
- 5 12. Kraftwerk, Personenkraftfahrzeug, Lastwagen, Bus, Mobiltelefon, Laptop, enthaltend eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
13. Kraftwerk, Personenkraftfahrzeug, Lastwagen, Bus, Mobiltelefon, Laptop, enthaltend eine Brennstoffzelle nach Anspruch 9.

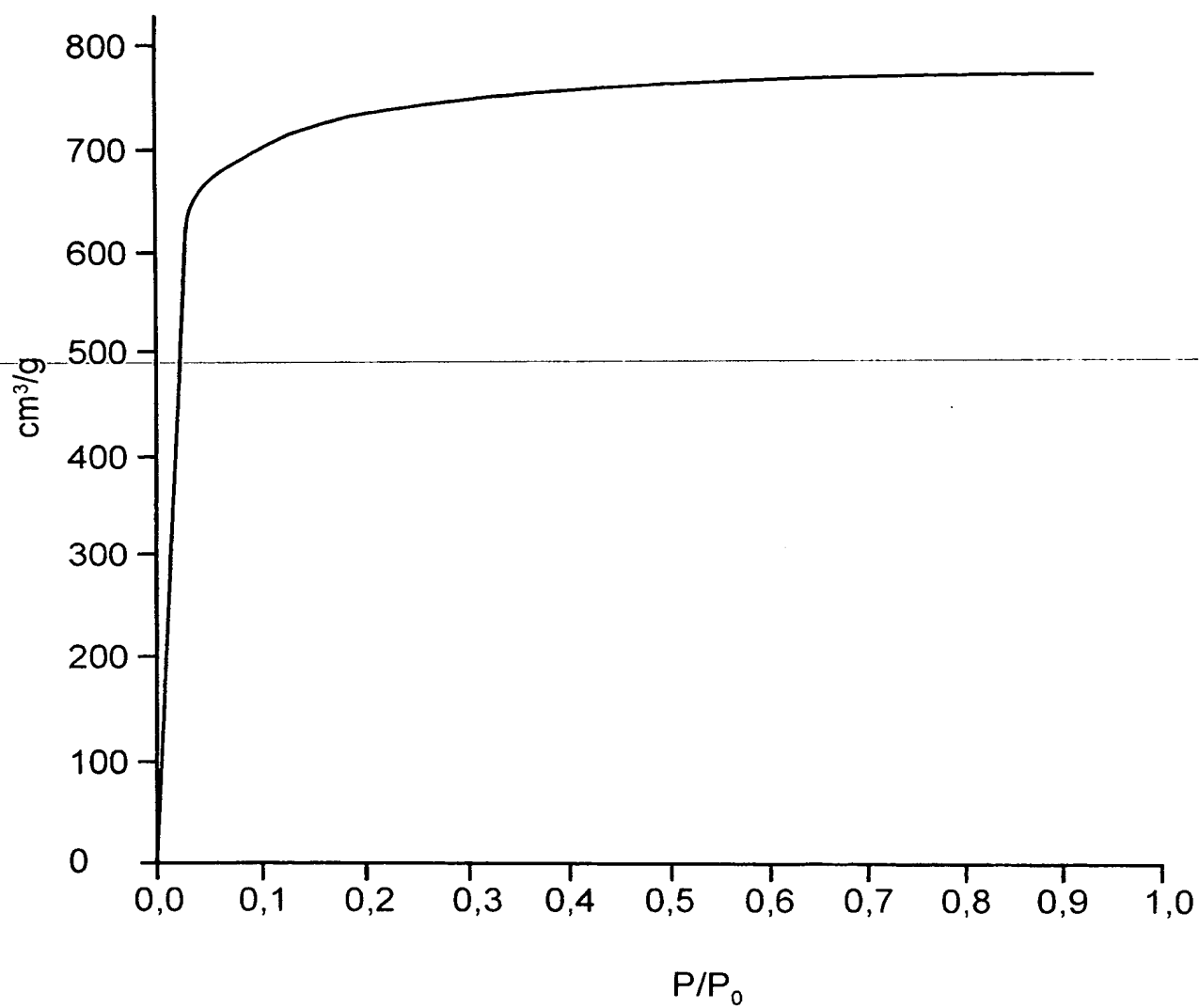
10

FIG.1



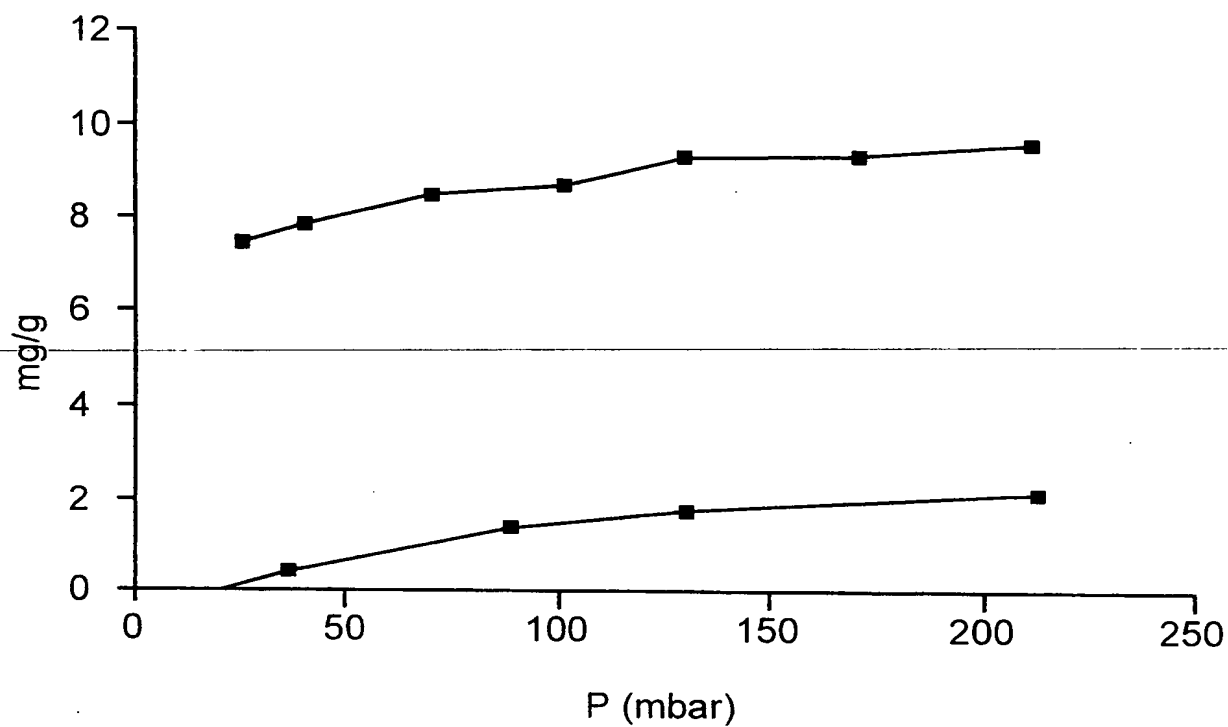
DE 202 10 139 U

FIG.2



DE 202 10 139 U

FIG.3



DE 202 10 139 U

PF 53151

<p>95-068763/10 ASSOUN C D 93.07.23 93FR-009114 (95.01.27) C25B 3/12, A61K 31/28, B01J 31/22 Prodn of metal complexes of organic carbonyl cpds. - by electrochemical method using anode of metal to be complexed C95-030298 Addnl. Data: ASSOUN C D JOLINON M (JOLI); JOLINON D (JOLI)</p>	<p>ASSO/ 93.07.23 *FR 2708002-A1 93.07.23 93FR-009114 (95.01.27) C25B 3/12, A61K 31/28, B01J 31/22 Prodn of metal complexes of organic carbonyl cpds. - by electrochemical method using anode of metal to be complexed C95-030298 Addnl. Data: ASSOUN C D JOLINON M (JOLI); JOLINON D (JOLI)</p>	<p>B(2-Z, 3-L, 4-C1, 4-C2, 4-N1, 4-N3, 5-A1, 5-A3, 10-A22, 10-B2J) E(5-A, 5-B, 5-D, 5-F, 5-H, 5-I, 5-L, 5-M, 5-N, 10-A22D, 10-B2D6, 10-B2E) .10 <u>PREFERRED PROCESS</u> The voltage is 10-220 V DC and the current is at least 0.3 A. <u>EXAMPLE</u> None given. (AC) (28pp367DwgNo.0/24)</p>	<p>Prodn. of metal complexes (I) of water-soluble organic cpds. (II) contg. a CO gp. comprises placing two metal electrodes in a cell contg. an aq. soln. of (II) and applying a voltage across the electrodes. The anode is made of the metal to be complexed. Also claimed is the use of (I) as medicaments and chemical catalysts. <u>USE</u> The process may be used to prepare metal complexes of sugars, di-, oligo- or polysaccharides, enzymes, coenzymes, proteins, peptides, amino acids, hormones, steroids, prostaglandins, neurotransmitters (e.g. glycine, aminobutyric acid or acetylcholine), vitamins, esters or antibiotics.</p>
			<p>FR 2708002-A</p>



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**